

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-007502

(43)Date of publication of application : 11.01.1989

(51)Int.Cl.

H01F 1/04  
C21D 6/00  
C22C 38/00

(21)Application number : 62-090709

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 15.04.1987

(72)Inventor : YAJIMA KOICHI  
KAWAMOTO OSAMU  
YONEYAMA TETSUTO

(30)Priority

Priority number : 61 86850	Priority date : 15.04.1986	Priority country : JP
61 94247	23.04.1986	JP
61111087	15.05.1986	JP
62 23509	05.02.1987	JP

(54) PERMANENT MAGNET AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the coercive force of a permanent magnet by using certain additional elements to provide either a microcrystalline phase or a combination microcrystal and amorphous phases.

CONSTITUTION: A permanent magnet consists of  $\{Ra(Ce_bLa_{1-b})_{1-a}\}_x(Fe_{1-z}Co_z)_{100-x-y-w}ByMw$ , (wherein R is at least one kind of rare earth elements including Y but excluding Ce or La,  $5.5 \leq X \leq 20$ ,  $2 \leq Y < 15$ ,  $0 \leq Z \leq 0.7$ ,  $0 < W \leq 10$ ,  $0.80 \leq a \leq 1.00$ ,  $0 \leq b \leq 1$ , and M is combination of at least one kind of elements among Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, and W, with at least one kind of elements among Ti, V, and Cr), and either a microcrystalline phase or a combination of microcrystal and amorphous phases. A molten alloy of Fe-R-B system in this composition is quenched and solidified at a very high speed by the so-called liquid quenched method. According to the constitution, the coercive force of the permanent magnet is improved.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

③ 公開特許公報 (A)

昭64-7502

⑥ Int. Cl.:

H 01 F 1/04  
C 21 D 6/00  
C 22 C 38/00

識別記号

3 0 3

庁内整理番号

H-7354-5E  
7518-4K  
D-6813-4K

⑦ 公開 昭和64年(1989)1月11日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全11頁)

⑧ 発明の名称 永久磁石およびその製造方法

⑨ 特 願 昭62-90709

⑩ 出 願 昭62(1987)4月15日

優先権主張 昭61(1986)4月15日の日本(J P)⑪特願 昭61-86850

⑫ 発 明 者 矢 島 弘 一 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑬ 発 明 者 河 本 修 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑭ 発 明 者 米 山 哲 人 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑮ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

⑯ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外5名

最良頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

永久磁石およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1.  $(R_x(Co_xLa_{1-x}))_{1-x}x$

$(Fe_{1-x}Co_x)_{1-x}x$  (但し、RはCa、

Laを除き、Yを含む希土類元素の少なくとも1種、 $0.5 \leq x \leq 2.0$ 、 $2 \leq y < 1.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.7$ 、 $0 \leq w \leq 1.0$ 、 $0.80 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、MはTi、V、Crの少なくとも1種と、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wの少なくとも1種の組合せ) からなり、微結晶相あるいは微結晶とアモルファス相との混相からなる永久磁石。

2.  $(R_x(Co_xLa_{1-x}))_{1-x}x$

$(Fe_{1-x}Co_x)_{1-x}x$  (但し、RはCa、

Laを除き、Yを含む希土類元素の少なくとも1種、 $0.5 \leq x \leq 2.0$ 、 $2 \leq y < 1.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.7$ 、 $0 \leq w \leq 1.0$ 、 $0.80 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、MはZr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Ti、V、Crの少なくとも1種と、Co、Ni、

Mn、Agの少なくとも1種の組合せ) からなり、微結晶相あるいは微結晶とアモルファス相との混相からなる永久磁石。

3. 高速急冷により得られるリボン型である特許請求の範囲第1項または2項記載の永久磁石。

4. 前記微結晶相あるいは微結晶相とアモルファス相の混相よりなる粉末を圧粉した特許請求の範囲第1項または2項記載の永久磁石。

5. 高速急冷により得られたリボンを粉砕・圧粉した特許請求の範囲第1項記載の永久磁石。

6. 前記組成を行う粉末を蒸気加工により密着加工してなる特許請求の範囲第1項記載の異方性永久磁石。

7. 微結晶相あるいは微結晶相とアモルファス相との混相からなる粉末をボンド磁石とした特許請求の範囲第1項または2項記載の永久磁石。

8. 長さ20mmの棒状で0.5mm以上厚み可能な特許請求の範囲第1項から第7項までの何れか1項に記載の永久磁石。

9.  $x$  (Rの含有量)  $\leq 1.2$  である特許請求の

範囲第1項から第8項までの何れか1項に記載の永久磁石。

10.  $x$  (Rの含有量)  $< 12$  である特許請求の範囲第1項から第8項までの何れか1項に記載の永久磁石。

11.  $x$  (Rの含有量)  $< 10$  である特許請求の範囲第1項に記載の永久磁石。

12.  $x$  (Rの含有量) が  $0 \leq x < 10$  である特許請求の範囲第1項に記載の永久磁石。

13.  $y$  (Bの含有量) が  $4 \leq y \leq 12$  であり、また  $w$  (Mの含有量) が  $2 \leq w \leq 10$  である特許請求の範囲第1項から第12項までのいずれか1項に記載の永久磁石。

14. 保磁力(Hc)が  $700$  以上である特許請求の範囲第1項から第13項までのいずれか1項に記載の永久磁石。

15. ホンド磁石以外の磁石であって、最大エネルギー積  $(BH)_{\max}$  が  $3000$  を越える特許請求の範囲第1項に記載の永久磁石。

16.  $\{Fe_x(Co_yLa_z)_{1-x-y-z}\}$ 。

$\{Fe_x(Co_y)_{1-x-y-z}R_z\}$  (但し、RはCe、Laを除き、Yを含む希土類元素の少なくとも1種、 $0.5 \leq x \leq 20$ 、 $2 \leq y < 15$ 、 $0 \leq z \leq 7$ 、 $0 < w \leq 10$ 、 $0.00 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、MはZr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wの少なくとも1種とTi)、V、Crの少なくとも1種の組合せ) からなる合金組成を高温度溶融後に  $300 \sim 900$  での温度範囲にて焼鈍する永久磁石の製造方法。

17.  $\{Fe_x(Co_yLa_z)_{1-x-y-z}\}$ 。

$\{Fe_x(Co_y)_{1-x-y-z}R_z\}$  (但し、RはCe、Laを除き、Yを含む希土類元素の少なくとも1種、 $0.5 \leq x \leq 20$ 、 $2 \leq y < 15$ 、 $0 \leq z \leq 7$ 、 $0 < w \leq 10$ 、 $0.00 \leq a \leq 1.00$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、MはZr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Ti、V、Crの少なくとも1種とCe、Ni、Mn、Agの少なくとも1種の組合せ) からなる合金組成を高温度溶融後に  $300 \sim 900$  での温度範囲にて焼鈍する永久磁石の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

この発明は各種電気機器等に使用される高性能磁石、特に希土類元素を含む合金系の急冷磁石およびその製造に関し、Fe-Ni-B系(またはYを含む希土類元素である、以下同じ)およびFe-C-Ni-B系の合金組成を急冷凝固させることによって優れた磁石特性を有する磁石としさらに急冷凝固後の磁石を特定条件下で焼鈍することによって、均質で安定な磁石性能を得るものである。

#### (従来の技術)

高性能を有する希土類磁石としては、粉末冶金法によるSm-Co系磁石でエネルギー積として、 $30000$  のものが製造されているが、Sm、Coは原料価格が高いという欠点を有する。希土類の中で原子径の小さい希土類元素、たとえばセリウムやプラセオジム、ネオジムはサマリウムよりも安価であり、製造が安い、又、Feは安価である。

そこで、近年Fe-Ni-B系磁石が開発され、

特開昭53-46008号公報では、焼結磁石が、また特開昭59-3852号公報では、高速度溶法によるものが述べられている。

焼結法による磁石では、従来のSm-Co系の粉末冶金プロセスを適用出来るものの、酸化しやすいNi-B系合金インゴットを2~10mm程度に鍛造成形する工程を有するため、取り扱いが難しいこと、あるいは粉末冶金プロセスは工程数が多い(溶解→鍛造→インゴット造形→鍛造→プレス→焼結→磁石)ため安価な原料を用いるという特徴を生かせない面があった。

一方高速度溶法による磁石では工程が簡素化され(溶解→高速度溶→鍛造→冷間プレス(鍛造プレス)→磁石)かつ製造加工工程を必要としないという利点がある。しかしながら、高速度溶法による磁石を工業材料となすためには一連の腐蝕抵抗強化、高エネルギー積化、低コスト化および磁石特性の改良等が望まれていた。

希土類-鉄-ニッケル系永久磁石の諸特性の中で保磁力は温度に敏感であり、希土類コバルト永久磁

石の保磁力( $H_c$ )の温度係数が $0.15\%/^{\circ}\text{C}$ であるのに対して、希土類-鉄-コバルト系永久磁石材料の保磁力( $H_c$ )の温度係数は $0.5\sim 0.7\%/^{\circ}\text{C}$ と4倍程高いという問題点があった。したがって、希土類-鉄-コバルト系永久磁石材料は温度上昇に伴って減磁する危険が大きく、磁気回路上の限定された設計を余儀なくされていた。さらに、例えば、熱帯で使用する自動車エンジンルーム内の部品用永久磁石としては使用不可能であった。希土類-鉄-コバルト系永久磁石材料は保磁力の温度係数が高いことにより実用上の問題があることは従来より知られており、保磁力の絶対値が高い磁石の出現が望まれていた(特開シユウマシブル、1988、4-20(施2)第88頁)。

R-R-O-F。合金に特殊溶法により高い保磁力 $H_c$ とエネルギー積を達成させることを提案する特開明59-3852号公報の組成は、希土類元素  $R(\text{Nd}, \text{Pr}) = 1.0\%$ 以上、 $B = 0.5 \sim 1.0\%$ 、残部Fe。からなるものが特許請求の範囲に記載されている。従来R-R-O-F。合金の優れた磁石特

性は $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 化合物によるものと説明されており、そのため焼結法、高圧溶法共に磁石特性を改善するための多くの提案(特開明59-38431、59-144908、61-78745、57-141901、61-73651号公報)はこの化合物に基盤する組成の近傍、すなわち、 $R = 12 \sim 17\%$ 、 $B = 5 \sim 8\%$ の範囲の合金の試験に基づいている。希土類元素は稀磁であるため、その含有量を低下させることが望まれるが、希土類元素の含有量が $1.2\%$ 未満になると、保磁力 $H_c$ が急激に劣化するという問題があり特開明60-3852号では $R = 1.0\%$ となると $H_c$ は $6\text{kOe}$ 以下になる事が示されている。すなわち、R-B-O-F。系合金において希土類元素の含有量が $1.2\%$ 未満になると、保磁力 $H_c$ が劣化するとの事実があったのであるが、かかる組成範囲において保磁力 $H_c$ の劣化を防止するように組成ならびに焼結を設計する方法は従来知られていなかった。

焼結法と高圧溶法においては、従来明に $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 化合物を用いているが、応用特許第555号、第2号(1585)頁131に示される如く、上記組

成は単なる製法の違いだけではなく両磁石は合金組成と保磁力発生機構の観点から全く異なったタイプの磁石である。すなわち焼結磁石は結晶相が約 $1.0\%$ であり、従来の $\text{Fe}-\text{Co}$ 系磁石で言えば、減磁区の保磁力が保磁力を定める $50\%$ 。磁石石のようなニュータリエンション型であり、一方高圧溶法磁石は $0.01 \sim 1.0\%$ の微細粒子をアモルファス相が取り囲んだ極めて微細な組織により磁壁のピン止めが保磁力を決定する $\text{Fe}_2\text{Co}_2$ 、磁石石のようなピンニング磁石である。

それゆえ、特許商標のための両磁石へのアプローチの考え方としては保磁力発生機構が十分異なる事を考慮して検討する必要がある。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明は平衡溶法に非平衡溶法を用いる事が可能な高圧溶法に着想し、 $\text{Fe}(\text{Co})-R-B$ 系に対する種々の添加元素の影響を検討した結果、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W等と、Ti、V、Cr等の特定の添加元素がR含有量が少なく

とも(1.2%未満)、等方性であっても、高保磁力、高エネルギー積を示し、実用に適した高性能磁石を提供しうる事を見出したものである。この発明は高圧溶法で得られるものであり、焼結法においては実現出来ないものである。また1.2%R以上においても、高圧溶法による保磁力を改良するものである。

さらに本発明はZr、Nb、Mo、Hf、Ta、W等と、Ti、V、Cr等の添加元素を用い、高圧溶法することにより磁石特性および耐食性が良好な磁石合金を提供するものである。またこの発明はその磁石の性能をさらに安定に得るための方法を提供するものである。

すなわち、本発明は、 $\{\text{Fe}(\text{Co}, \text{La}, \dots)\}_{1-x}$ 、

$\{\text{Fe}_{1-x}(\text{Co}_x)\}_{1-x-y-z-w}$  (但し、RはCo、

Laを除き、Yを包含する希土類元素の少なくとも1種、 $0.5 \leq x \leq 3.0$ 、 $2 \leq y < 1.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ 、 $0 \leq w \leq 1.0$ 、 $0.30 \leq x \leq 1.00$ 、 $0 \leq w \leq 1$ 、RはZr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wの少なくとも1種とTi、V、Crの少なくとも1

相の組合せ)からなり、微結晶相あるいは微結晶とアモルファス相との両相からなる永久磁石および  $(\text{Re}(\text{Ox}), (\text{La}, \dots), \dots)$ 。

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_{1-x-y-z}\text{B}_y\text{N}_z$  (但し、 $\text{B}$ は $\text{Co}$ 、 $\text{Si}$ を除き、 $\text{Y}$ を包含する希土類元素の少なくとも1種、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.2 \leq y < 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.7$ 、 $0 < w \leq 1.0$ 、 $0.80 \leq x \leq 1.00$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $\text{M}$ は $\text{Zr}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ の少なくとも1種と $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ag}$ の少なくとも1種の組合せ)からなり、微結晶相あるいは微結晶とアモルファス相との両相からなる永久磁石である。

本発明の磁石は、微結晶組織の $\text{Fe}-\text{B}-\text{N}$ および $\text{Fe}-\text{Co}-\text{B}-\text{N}$ からなる系の合金組織をいわゆる液体急冷法によって高速で急冷凝固させたものである。この液体急冷法は、水時等により冷却された金属質の回転体の表面に、ノズルから熔液を射出して高速で急冷凝固させ、リボン状の材料を得る方法であり、デイス法、厚ロール法(片ロール法)、厚ロール法等があるが、この発

明の場合には片ロール法、すなわち1相の微結晶組織の表面上に熔液を射出する方法が最も適当である。片ロール法でこの発明の磁石を得る場合、水冷回転ロールの回転速度は、 $2 \text{ m/sec} \sim 100 \text{ m/sec}$ の範囲内とすることが望ましい。その理由は、ロール回転速度が $2 \text{ m/sec}$ 未満の場合および $100 \text{ m/sec}$ を超える場合のいずれにおいても保磁力 $H_c$ が低くなるからである。高保磁力、高エネルギー積を得るためにはロール回転速度を $3 \sim 30 \text{ m/sec}$ とする事が望ましい。このようにロール回転速度 $2 \sim 100 \text{ m/sec}$ にて片ロール法で微結晶組織の合金組織を急冷凝固させることによって、保磁力 $H_c$ が約2000 Oeまで、磁化 $\sigma$ が $65 \sim 150 \text{ emu/g}$ の磁石が得られる。このように熔液から直接急冷凝固させれば、導磁質もしくは極めて微細な結晶質の組織が得られ、その結果上述のように磁石特性が優れた磁石が得られるのである。

急冷後の組織は急冷条件により異なるが、アモルファスあるいは微結晶又はその混合組織からなるが、磁路により、その微結晶又はアモルファス

と微結晶からなる組織およびサイズをさらにコントロール出来、より高い磁特性が得られる。微結晶相としては、少なくとも $0.1 \mu\text{m}$ 以上が、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 未満のときは、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ 未満の範囲内の大きさである時、高特性が得られる。アモルファス相を含まない組織からなる時高特性が得られる。

液体急冷法によって急冷凝固された磁石を、不活性雰囲気もしくは真空中において $300 \sim 900$ 度の温度範囲にて $0.001 \sim 50$ 時間焼鈍する。このような焼鈍熱処理を施すことによって、この発明で対象とする成分の急冷磁石では、急冷条件によって該特性が敏感でなくなり、安定した特性が得られる。ここで焼鈍温度は、 $300$ 度未満では焼鈍の効果はなく、 $900$ 度を越える場合には、保磁力 $H_c$ が急激に低下する。また焼鈍時間が $0.001$ 時間未満では焼鈍の効果はなく、 $50$ 時間を超えてもそれ以上の特性は向上せず、経済的に不利となるだけである。したがって焼鈍条件は前述のように限定した。また、上記焼鈍中に、焼場中温度を

行なうことにより磁石特性を向上させることができる。得られたリボン状の磁石を、碎ましくは $20 \sim 500 \mu\text{m}$ の粒度に粉碎して、冷間プレス又は温間プレスする事により高密度のバルク体磁石となす事が出来る。

さらに本発明に係る永久磁石は、液体急冷法の他に粉末冶金法、すなわち液体急冷法により得たリボンまたは粉末を必要ならばさらに焼鈍処理および粉碎した後、樹脂等で結合してボンデッド磁石とする事が出来る。

従来の高速急冷法により得られたリボン状の磁石あるいは、それを粉碎後バルク体となした磁石およびボンデッド磁石は特開昭59-21154号公報に示される如く知られている。しかし従来の磁石は、 $1.8 \text{ kG}$ (19)、 $1.6 \text{ kG}$ (1980)2088頁に示される如く飽和磁化まで磁化させるためには、 $40 \text{ kG}$ 以上 $110 \text{ kG}$ にもおよぶ強磁場が必要であり、通常の磁石である $15 \sim 20 \text{ kG}$ で飽和磁化可能な磁石が望まれていた。本発明における $\text{Zr}$ 、 $\text{Ti}$ 等を含有させた磁石合金は図1に示す如く $15 \sim 20 \text{ kG}$

で十分価値があるという利点を有し、そのための15~20kGでの処理後の特性は大半に改良される。

なお、表中、 $\varphi = 13.5\text{Mg} \sim 5\text{B}$ は従来の鑽石の例、 $\varphi = 9.5\text{Nd} \sim 8\text{B} \sim 3\text{Ni} \sim 1\text{Ti}$ は本発明の鑽石の例。縦軸は磨損破壊(100)、縦軸は $\text{H}(\text{Hk}) \sim$ ある磨損破壊における磨損破壊に対する $\text{H}(40\text{K}) \sim 4.5\text{kG}$ の磨損破壊に対する磨損破壊への比率である。

又液体急冷法により得られたリボン状の本鑽石を直接もしくは粉砕した後の磨削加工等を用いて高硬度かつ異方性化する事により約2~3倍の鑽石特性の向上が見られる。

この磨削加工時の温度・時間条件は、磨削に関して説明した装置構成が得られ、粗粒化を妨げるように適正する必要がある。この点に關し、本発明における $\text{Zr}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 等の添加元素は結晶成長を抑制し、高温、長時間でも保磁力 $\text{Hk}$ を劣化させず高い保磁力が得られるため高硬度加工条件を改善するという利点を有している。

1以上では $\text{B}$ が低下する。 $\text{C}$ で $\varphi$ を置換することで耐熱性能が改善しつつキューリー温度も改良されるが、置換量 $\varphi$ は0.7を超えると保磁力の低下をまねく。

$\text{Zr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{W}$ の少なくとも1種と、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ の少なくとも1種の組合せおよび $\text{Zr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Hf}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ の少なくとも1種と、 $\text{Cu}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Al}$ の少なくとも1種の組合せの元素の量 $\varphi$ が1.0を超えると結晶の急激な減少をまねく。また $\text{Hk}$ の増加のためには0.1以上の $\varphi$ が好ましく、耐食性を向上させるためには0.5以上、より好ましくは1以上が良好である。N元素を2倍以上割合添加すると、単独添加の場合よりも保磁力 $\text{Hk}$ 向上効果が大い。なお割合添加の場合の添加量と量は1.0倍である。

Bの0.5%以下を $\text{C}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{S}$ 等で置換しても効果と特性な結果を有する。

$\varphi$ は2~1.5未満の範囲、 $\varphi$ は0~0.7の範囲。

磨削加工法はホットプレス、押出し、圧延、スウェージ、鍛造などにより行われる。ホットプレスの条件は350~1100℃、200~2500kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。特性はホットプレス、押出し加工が好ましい。ホットプレスは一次プレスだけでもよいが、さらに2次プレスを行うと、良好な鑽石特性が得られる。

又押出し成形の場合350~1100℃、400~12000kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。

さらにこのように異方性化された鑽石もポンド、チップ、鑽石として使用される。

次にこの発明における成分限定理由について説明すると、過土類元素の量 $\varphi$ の値が、0.5未満では保磁力 $\text{Hk}$ が低下する傾向があり、 $\varphi$ の値が2.0を超えれば結晶の量が小さくなる。又 $\text{C}$ とし、 $\varphi$ の割合添加の合計が2.0%を超えて添加されると最大エネルギー積が低下するので、0.50% $\varphi$ と1.00とした。又 $\text{S}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{F}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cu}$ 等の割合添加は $\varphi$ の2.0%以下に抑えた方がよい。Bの量 $\varphi$ の値は、2未満では保磁力 $\text{Hk}$ が小さく、

$\varphi$ は0を含まず~1.0の範囲とする必要がある。なお、高保磁力を得るための好ましい範囲として $\varphi$ は12~20より好ましくは12~15、 $\varphi$ は2~1.5未満、より好ましくは4~1.2さらに好ましくは4~1.0、 $\varphi$ は0~0.7より好ましくは0~0.5、 $\varphi$ は0.1~1.0より好ましくは2~1.0の範囲である。

又等方性で高エネルギー積を得るための好ましい範囲は $\varphi$ は1.2未満より好ましくは、1.0未満、 $\varphi$ は2~1.5未満より好ましくは4~1.2、さらに好ましくは4~1.0の範囲、 $\varphi$ は0~0.7より好ましくは0~0.5、 $\varphi$ は0を含まず~1.0より好ましくは2~1.0の範囲である。

又等方性で高特性が得る高エネルギー積を得るための好ましい範囲は $\varphi$ は0~1.2より好ましくは、0~1.0未満、 $\varphi$ は2~1.5未満より好ましくは4~1.2さらに好ましくは4~1.0の範囲、 $\varphi$ は0~0.7、より好ましくは0~0.5、 $\varphi$ は0を含まず~1.0より好ましくは、2~1.0の範囲である。

又異方性で高エネルギー相を得るため好ましい組織は $x$ は0.5より好ましくは0.5~1.0未満、 $y$ は0.5未満より好ましくは0.4~1.2までに好ましくは0.4~1.0、 $z$ は0.5~0.7より好ましくは0.5~0.6、 $w$ は0を含まず0.1より好ましくは0.2~1.0の範囲である。

#### (作用)

第2図にM添加の作用を示す。図には実施例1に示すような方法で得られたリオン溶融の組織力140および実施例2で示すようなホットプレス法で得られた最大エネルギー積 $(B\mu)_{max}$ を示す。

また、組織としては、A: R-8B-8C-鉄相鉄(比較例)およびB: R-8B-(2~5)Nb-1Ti-1鉄相鉄(本発明)、但しRはNdの例を示す。

この図からわかるように、Mの添加は約10原子%以上では特に高組織力化に寄与した相コスト化が可能な約10原子%Nd未満では特に最大エネルギー積 $(B\mu)_{max}$ の向上に寄与する事がわ

かる。またMは保磁方向上に対する寄与も大きい。このような傾向は他の添加元素を用いた場合もほぼ同様な傾向を示す。

上述のような高組織力化の原因としては、R含有量が12原子%以下、特に10原子%未満の場合は従来のR-Fe-B磁石に見られるような安定な正方晶 $R_2Fe_{14}B$ 化合物を使用する保磁力組織ではなく、高組織力法により過飽和にM元素が固溶した準安定な $R_2Fe_{14}B$ 相を主相とした組織組織が形成となる。通常Mは約2at%までは安定に高温で固溶しうるが、2at%以上固溶するためには高組織力法を用いなければ不可能であり、準安定に存在する。

それゆえ、添加元素Mは従来組織でも $R_2Fe_{14}B$ 相を安定化するが、この作用は高組織力法においてのみ得られるものであり、従来磁石ではこのような効果はない。

$R_2Fe_{14}B$  ( $Fe/Co$ ) $_{1-x-y-z-w}$ で表記すれば、 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.2$ 好ましくは $0.5 \leq y \leq 1.0$ 、 $0.5 \leq z \leq 0.7$ 好ましくは $0.5 \leq z \leq 0.6$ なる時上記

作用の影響が大である。又、添加元素Mはピンポイントサイトのための境界相として働く組織を生産し、強化する働きをもつと考えられる。さらに、 $\alpha-Fe$ および他の相も一部組織として存在することができる。

R含有量が10原子%以上特に12原子%以上の場合、保磁力発生組織は従来の $R_2Fe_{14}B$ 型組織であるが、Mが結晶異方性定数を上昇させる効果により組織力が向上すると考えられる。又本発明による磁石は先に述べた如く希土磁場が低くてもかつ生産安定性に優れた磁石である。

#### 実施例1

$R_2(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{14}B$ なる組織を有する合金をアーク溶融により作製した。得られた合金を高組織力法を用いて薄帯化した。10~50m/秒で回転するロール表面に石英ノズルを介して溶融合金をアルゴンガス中で射出溶注して非晶質あるいは微結晶質から成る薄帯を得た。

この薄帯にアルゴンガス雰囲気中 850~900℃の過渡熱処理で過熱処理を行った。得られた組織の

組織特性を第1表に示す。

第1表より、Mの添加により、140と $(B\mu)_{max}$ の高い磁石が得られることがわかる。

以下表出



表 2.1.6

	試料	組成 (原子百分率)	B <sub>r</sub> (G)	T <sub>1/2</sub> (sec)	100% <sub>max</sub> (100%)
本発明	1	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	15.3	14.1
"	2	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	14.3	14.0
"	3	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	15.0	14.2
"	4	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	15.1	14.1
"	5	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	15.0	14.0
"	6	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	15.2	14.2
"	7	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	15.1	14.1
"	8	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	15.5	14.3
"	9	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	17.2	14.0
"	10	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	17.0	14.5
"	11	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	17.7	15.0
"	12	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	16.0	15.1
"	13	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	17.3	14.2
"	14	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	16.2	14.1
"	15	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	14.5	15.0
"	16	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	15.6	14.2
"	17	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	15.6	15.1

	試料	組成 (原子百分率)	B <sub>r</sub> (G)	T <sub>1/2</sub> (sec)	100% <sub>max</sub> (100%)
比較例	18	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	4.3	1.5
"	19	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	15.0	12.1
"	20	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	3.7	2.0
"	21	18.5% Fe-81.5% Fe	8.4	15.4	11.8

## 実施例 3.

実施例 1 と同様に B<sub>r</sub>(Fe...Co)<sub>100-x-y-z</sub>Fe<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Ni<sub>z</sub> を

なる合金を調整した。得られた磁石の特性を

表 2.2 に示す。

以下省略

表 2.2

	試料	組成 (原子百分率)	B <sub>r</sub> (G)	T <sub>1/2</sub> (sec)	100% <sub>max</sub> (100%)
本発明	1	7.5% Fe-92.5% Fe	8.4	11.3	15.0
"	2	8.5% Fe-91.5% Fe	8.4	12.0	15.5
"	3	9.5% Fe-90.5% Fe	8.4	13.2	15.8
"	4	10.5% Fe-89.5% Fe	8.4	12.5	15.5
"	5	11.5% Fe-88.5% Fe	8.4	11.1	15.2
"	6	12.5% Fe-87.5% Fe	8.4	11.3	15.6
"	7	13.5% Fe-86.5% Fe	8.4	12.2	15.4
"	8	14.5% Fe-85.5% Fe	8.4	12.0	15.6
"	9	15.5% Fe-84.5% Fe	8.4	13.1	15.2
"	10	16.5% Fe-83.5% Fe	8.4	11.5	15.5
比較例	11	8.5% Fe-91.5% Fe	8.4	4.4	2.5
"	12	7.5% Fe-92.5% Fe	8.4	4.3	2.5
"	13	8.5% Fe-91.5% Fe	8.4	4.0	2.2
"	14	7.5% Fe-92.5% Fe	8.4	4.0	2.4

表 2.2 から、本発明の合金は純鉄合金より高特性が得られることがわかる。又、本発明の試料と比較例の試料 (表 11~14) を 40℃、9.8% の湿度の雰囲気中で 100 時間放置したところ、比較例の試料では、0.1~1% の錆が発生したが、本発明の試料にはあまり認められなかった。これより本発明の試料は耐食性も良好である事がわかる。

## 実施例 3.

実施例 1 と同様な方法で表 2.2 に示す組成の合金を作成した。

この試料を磁石測定機を用いて 1.8 kG で磁石測定し、次に 4.0 kG でパルス磁石測定したものを比較した。その他を B<sub>rmax</sub>/B<sub>rmax</sub> (%) で示す。

なお表中の値は 4.0 kG でパルス磁石した試料の値である。

第 3 表

	No	組 成	Fe (%)	Fe (%)	(Fe) <sub>max</sub> (%)	$\frac{dFe}{dT}$ (%)
本発明	1	10.5wt-38-2.5wt-12-100wt-Fe	8.3	13.3	14.2	0.07
“	2	9-34-7.38-35wt-100wt-Fe	8.6	12.5	13.8	0.03
“	3	7.38wt-38-35-171-70wt-Fe	8.5	11.3	15.2	0.10
比較例	4	13.5wt-38wt-Fe	7.8	12.0	12.5	0.02

第 3 表より本系合金は組織が緻密である事がわかる。

## 実施例 1

下記の第 4 表に示される組成を有する合金を約 100 mm に粉砕し熱処理性炭素と混合しプレス成形し、密度約 8.0 g/cm<sup>3</sup> のポンド磁石を得た。40 kPa のパルス電圧を施し測定した数値を第 4 表に示す。

第 4 表

	No	組 成 (重量百分率)	Fe (%)	Fe (%)	(Fe) <sub>max</sub> (%)
本発明	1	9.5wt-38-35-171-100wt-Fe	7.8	12.0	13.8
“	2	9.5wt-38-38wt-100-100wt-Fe	8.0	12.1	9.5
“	3	7.38wt-38-38-100-100wt-Fe	8.6	9.5	8.1
“	4	7.38wt-38-35-171-100wt-Fe	6.7	10.0	9.2
比較例	5	9.5wt-38wt-Fe	5.7	8.0	6.7
“	6	7.38wt-38wt-Fe	4.5	7.1	3.3
“	7	13.5wt-38wt-Fe	5.0	13.0	8.8

又本発明の No 1 ~ 4 の磁石は 10 kPa での数値が 40 kPa でのパルス磁石と比べ 7 ~ 8 割上と良好であり、又磁化係率は Fe および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の密度係数を 28 ~ 110 にかけて測定した値、9 mm と厚さに

$$\frac{dFe}{dT} = 8.00 \sim 8.11\% / ^\circ\text{C} \text{ で、 } \frac{dFe}{dT} = 8.34 \sim 8.48\% / ^\circ\text{C}$$

で良好な値を示した。

又比較例の No 7 の試料の 10 kPa での数値は

9.2% であった。さらに比較例の No 1, 10 の磁化係率 (20 ~ 110 °C) を調べた所  $\frac{dFe}{dT} = 0.14\% / ^\circ\text{C}$

で、 $\frac{dFe}{dT} = 0.41\% / ^\circ\text{C}$  であった。

## 実施例 2

第 5 表に示すような組成を有する合金が、得られるように原料を配合し、高周波加熱によってこれらの原料を溶解し、アルゴン雰囲気中にて回転速度 10 m/sec で回転している銅ロールに石英ノズルから溶湯を噴出し、厚さ約 20 μm、幅 5 mm のリボンを得た。次いでリボンを 80 ~ 200 μm 程度の粒径の粉子に粉砕した。得られた粉末を用いてアルゴン雰囲気中にて約 700 °C、加圧力 1700 kg/cm<sup>2</sup> は、10 分間の条件で第 1 次のホットプレスによる加工を行なって、20 × 20 × 20 mm の寸法の中間成形体を得た。

次にこれを用いて、圧力方向に直角な方向がフリーな型で、第 2 次のホットプレスによる塑性加工を行ない異方性磁石とした。ホットプレス条件

は時間 7 分、40 分、加圧力 1900 kg/cm<sup>2</sup>、温度は 720 °C であった。第 2 次のプレス加工により (加圧方向に) 50 ~ 70% の加工を施した。リボンの磁石特性及び第 2 次のプレス加工後の磁石特性を第 6 表に示す。

以下空白

表 5 表

	No	組 成 (原子百分率)
本発明	1	11 Nd-1Pr-58-32r-171-bal Fe
"	2	10.5Nd-68-2.5Nb-1.5V-bal Fe
"	3	10 Nd-11La-58-10Co-5Nb-171-bal Fe
"	4	9.5Nb-78-32r-181-bal Fe
"	5	9.5Nb-78-32r-12Co-bal Fe
"	6	9 Nd-78-2.5Nb-13Co-10Cr-bal Fe
"	7	9.5Nb-68-10Co-22r-181-bal Fe
"	8	7.5Nb-98-1.5Cr-1.5Nb-0.5Co-0.5Ni-bal Fe
"	9	12 Nd-68-18-1r-1.5Zr-0.5Cr-bal Fe
比較例	10	10.5Nb-68-bal Fe
"	11	9 Nd-78-bal Fe

表 6 表

	No	1 次 H - P 線 (加圧 7 分)			2 次 H - P 線 (加圧 40 分)			3 次 H - P 線 (加圧 40 分)		
		18c (80e)	8r (80)	(88) <sub>max</sub> (860e)	18c (80e)	8r (80)	(88) <sub>max</sub> (860e)	18c (80e)	8r (80)	(88) <sub>max</sub> (860e)
本発明	1	14.9	8.3	14.1	14.8	12.8	35.7	14.6	12.8	36.2
	2	14.5	8.4	13.9	14.4	12.9	36.4	14.3	12.9	36.5
	3	15.0	8.4	14.2	14.8	12.9	36.9	14.7	12.9	37.2
	4	12.3	8.7	15.3	12.1	13.1	40.2	11.9	13.2	40.4
	5	12.1	8.6	16.0	12.0	13.0	39.5	11.8	13.1	39.7
	6	12.6	8.6	16.0	12.4	13.1	40.0	12.2	13.1	40.1
	7	12.0	8.7	16.8	12.1	13.1	40.4	11.9	13.2	40.4
	8	10.1	8.6	16.2	10.6	13.0	40.0	9.9	13.1	40.1
	9	10.5	8.9	13.2	10.3	12.3	34.6	10.1	12.3	34.9
比較例	10	4.3	8.4	7.6	2.6	12.8	9.2	1.8	12.8	5.1
	11	4.5	9.0	7.8	2.1	12.7	8.1	1.9	12.8	4.8

上述より本発明の第1〜9の組成において、超間隙性加工後のM添加合金の磁石特性は著しく上昇し、特にH<sub>c</sub>の向上およびH<sub>ci</sub>の増強に寄与があることがわかる。

#### (発明の効果)

以上の説明、特に実施例から明らかなように、本発明により、M元素を添加することにより、R、Fe、Co含有量がほぼ同一の系のM元素無添加磁石と比較して、磁気量なるものが、1.5倍以上の増強力H<sub>c</sub>が達成される。よって、R-R<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Fe合金磁石の増強力H<sub>c</sub>の温度特性が優れないという欠点があるにせよ、かかる欠点を補って余りある高い増強力H<sub>c</sub>向上が達成され、そして実用性ある永久磁石が提供された。

また、本発明の磁石の組織は、焼鈍により適切に結晶粒径を制御することにより一層高い増強力H<sub>c</sub>を達成できるものであるから、単に液体急冷法の焼鈍だけでなく、結晶粒径制御をよりよい条件を選定すればネットプレス法等の蒸気加工

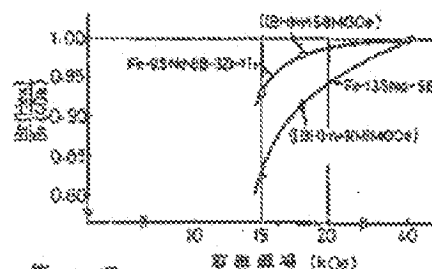
も習法として採用できる。このネットプレス法において、M元素の添加の作用により、温度・時間条件の結晶成長に対する敏感性が緩和されるため、本磁石は製造しやすいという利点がある。また極めて微細特性に優れた磁石であるという特徴がある。

さらに、特長すべき点として、磁土類元素Rの含有量が10%未満において、磁土類元素Rの含有量10%以上の場合と遜色ない磁石特性が得られる。よって、本発明により、低コストでありかつ増強力およびエネルギー積の高い磁石が提供されたこととなり、当該分野における本発明の意義は大きい。

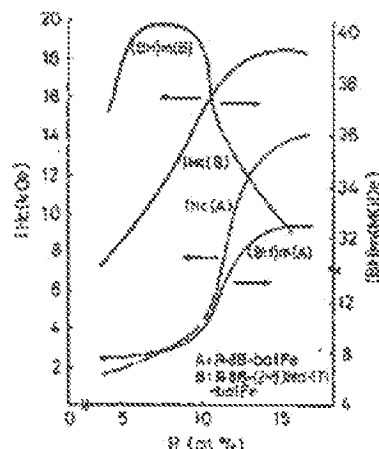
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は増強特性のグラフ。

第2図は磁土類元素含有量およびR<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+T<sub>2</sub>Oが磁石特性に及ぼす影響を説明するグラフである。



第1図



第2図

第1頁の続き

優先権主張

③昭61(1986)4月23日③日本(JP)③特願 昭61-94247

③昭61(1986)5月15日③日本(JP)③特願 昭61-111087

③昭62(1987)2月6日③日本(JP)③特願 昭62-23509